

A Magyarországon felfedezett bakteriális gáz és biodegradált kőolaj előfordulásának genetikája

KONCZ István

koncz.istvan38@gmail.com

Bacterial gas fields discovered in Hungary

Abstract

The author gives an overview about the primary and secondary bacterial processes. Most of the bacterial gas fields discovered in Hungary with isotopically very light methane based on their carbon isotope ratio data, were generated by the primary bacterial processes. These gas fields can be found at depths of 500 to 1500 m, and are located in the uplifted parts of Hajdúság, Nagykunság areas and Békés basin. Considering that the generated bacterial methane was not enough to form gas phase, the formation of the fields was due to the uplift of the basin parts. In some cases, the thermogenic methane contributed to the increased gas saturation in water, which migrated vertically from deep-seated sources into the shallow reservoirs.

Keywords: bacterial methane, carbon isotope ratio, bacterial processes

Összefoglalás

A szerző áttekintést ad a primer és a szekunder bakteriális folyamatokról. A Magyarországon felfedezett bakteriális gáz-telepek többségét, amelynek metánja izotóposan igen könnyű a szénizotóparány-adatok alapján, a primer bakteriális folyamatok hozták létre. Ezek a gáztelepek 500–1500 m mélységben találhatóak, és a Hajdúság, a Nagykunság területek és a Békési-medence kiemelkedett részein helyezkednek el. Tekintve, hogy a képződött bakteriális metán nem volt elegendő a gázfázis létrehozására, a telepek létrejötte a medencerészek kiemelkedésének tulajdonítható. Néhány esetben a termogén metán járult hozzá a víz gáztelítettségének növeléséhez, amely a mélyen fekvő anyaközetekből vertikálisan migrált a sekély tárolókba.

Kulcsszavak: bakteriális metán, szénizotóparány, bakteriális folyamatok

Bevezetés

A baktériumok (mikrobák) anyagcseréjük során képesek metánt előállítani széntartalmú anyagokból. Az így képződött metán izotóposan igen könnyű: szénizotóparánya -50 ppt (ezrelék) illetve ennél nagyobb negatív érték. [A szénizotóparány a szén két stabil (nem radioaktív) izotópjának, a 13 tömegszámú, „nehezebb” C^{13} -nak és a 12 tömegszámú, „könnyebb” C^{12} -nek az aránya, amelyet egy kalibráló anyag (PDB standard) szénizotóparányától mért eltérés ezrelékében (ppt, ‰) adnak meg. Az említett kalibráló anyag a lábásfejtűek egyik csoportjának, a belemniteszeknek a vázanyaga, amely karbonátokban, ennél fogva a nehezebb szénizotópban, a C^{13} -ban dús. A szénizotóparányt tömeg-

spektrometriás (MS) módszerrel mérik.] A bakteriális működésre jellemző, hogy a tápanyagként szolgáló széntartalmú vegyületekből főleg a könnyű szénizotópokat tartalmazókat részesítik előnyben, mert a C^{12} – C^{13} kötések felbontásához kisebb energia szükséges, mint a C^{12} – C^{13} , illetve C^{13} – C^{13} kötésekéhez. Ennek következtében a képződő metán izotóposan igen könnyű lesz. Az üledékekben lévő szerves anyag a kerogén hőbomlása során keletkezett, tehát nem a mikrobák által előállított metán, a termogén metán izotóposan nehezebb: szénizotóparánya -50 ezreléknél nagyobb, azaz ennél kisebb negatív érték. Az izotóposan könnyű, bakteriális eredetű metán eredetét azok a laboratóriumi kísérletek derítették ki, amelyeket természetes közegükből származó, mikrobákat tartalmazó üledékmintákkal végeztek, és

amelyek során oxigénmentes (anaerób) közegben metánképződést észleltek, a keletkezett metán pedig izotóposan könnyű volt (GAMES et al. 1978). A bakteriális eredetű metánt biogén metánnak is szokták nevezni, ami azért nem szerencsés, mert a szerves anyag hőbomlása során keletkező termogén metán is tulajdonképpen biogén eredetű.

A bakteriális folyamatok intenzitása a 35–45 °C hőmérséklet-tartományban a legnagyobb, 75–80 °C feletti hőmérsékleten a bakteriális működés megszűnik, a mikrobák elhalnak, a pórúsvíz „sterilizálódik” (KATZ 2011). Az említett hőmérsékletértékeknek megfelelően a bakteriális eredetű metán képződése és a felhalmozódások létrejötte viszonylag kis mélységben megy végbe. A gáztelepek felfedezését jelentősen megkönnyíti a szeizmikus hullámképeken mutatózó AVO (Amplitude Versus Offset) hatás, amely képes jelezni a kőzetek gáztelítettségét.

A metánt eredményező bakteriális folyamatok, a metanogenezis során döntően metán képződik, a metán-homológok (C₂₊) legfeljebb nyomnyi koncentrációban lehetnek jelen.

A mikrobiális eredetű metánt az Archaea baktériumok közé sorolt élőlények állítják elő. Említésre méltó, hogy a bakteriális folyamatokban a különböző mikrobák együttese, konzorciuma játszik szerepet. A különböző mikrobák működése egymáshoz kapcsolódik: az egyik fajta mikroba által előállított termékeket a másik fajta mikroba használja fel táplálékként.

A bakteriális folyamatok két csoportot képeznek: az egyik csoport az elsődleges (primer), a másik másodlagos (szekunder). A primer bakteriális folyamatok az üledékképződés során mennek végbe, a szekunder folyamatok a már képződött szénhidrogének, főleg az olajok bakteriális átalakítását foglalják magukban.

Primer bakteriális folyamatok

Az üledékképződés során a bakteriális folyamatok meghatározott sorrendet követnek. Három, egymást követő zóna különíthető el a tengeri üledékképződési viszonyok között, amelyek mindegyikében eltérő baktériumfajta dominálnak (CLAYPOOL & KAPLAN 1974) (1. ábra). A tengerfenékre került szerves anyag érintkezik az oldott oxigént tartalmazó pórúsvízzel, amelynek baktériumai oxidálják a szerves anyagot. Ez a folyamat nyilvánvalóan oxigéntartalmú (aerob) közegben megy végbe. Az oxidáció végtermékei a szén-dioxid

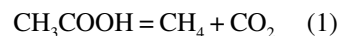
mélység	közeg	folyamat	termékek
↓	aerob	a szerves anyag oxidációja	szén-dioxid
	anaerob	szulfátredukció	szén-dioxid és kén-hidrogén
		metánképződés	metán

1. ábra. A tengeri üledékképződés során végbemenő bakteriális folyamatok

Figure 1. Bacterial processes during marine sedimentation

és a víz. A baktériumok a pórúsvízben oldott oxigént teljes egészében felhasználják, aminek következtében oxigénmentes (anaerob) környezet áll elő. Ebben a közegben tudnak élni a szulfátredukáló és a metántermelő baktériumok. Ez utóbbiak azonban a tengeri környezetre jellemző magas szulfáttartalom miatt még nem tudnak működni, számukra a szulfát jelenléte mérgező hatású. Az előzőek miatt előálló anaerob körülmények között először a bakteriális szulfátredukcióra kerül sor, amelynek végtermékei a kénhidrogén és a szén-dioxid. Ha karbonátdús üledékek keletkeznek, akkor a kénhidrogénben lévő kén a szerves anyagba épül be. Ennek oka az, hogy a karbonátdús üledékek vashiányosak, így a kénhidrogén nem tud vasszulfid formájában megkötődni. Ebből a kénben dús szerves anyagból képződik magasabb hőmérsékleten, nagyobb mélységben a nagy kén-tartalmú nehézőlaj. Miután a szulfátredukáló baktériumok működése következtében a pórúsvíz szulfáttartalma igen kicsinnyé válik, a bakteriális folyamatok következő résztvevői azok a mikrobák, amelyek metánt állítanak elő. Nem tengeri, például tavi üledékképződés esetében a szulfátredukáló zóna nem alakul ki: az aerob oxidációt közvetlenül az anaerob metánképződés követi.

A bakteriális eredetű metán képződéséhez alapvetően két folyamat vezet, amelyek egymással párhuzamosan is végbemehetnek az üledékekben: a fermentáció (1) és a szén-dioxid redukciója (2). A baktériumok által végrehajtott fermentáció termékei vízben jól oldódó, kis molekulatömegű alkoholok és szerves anionok, főleg az ecetsav részét képező acetát anionok. Az ecetsavból a bakteriális tevékenység folyamán az alábbi módon metán és szén-dioxid képződik:



A metán az ecetsav metil (CH₃) csoportjából származik. Az acetát (1) egyenlet szerinti fermentációja a metán fő forrása a nem tengeri, tavi-édesvízi vagy brakkvízi környezetben végbe menő üledékképződésnek (WHITICAR et al. 1986). Acetátok a bakteriális folyamatokon kívül is keletkeznek a kerogén alacsony hőmérsékletű átalakulása során.

Tengeri üledékképződési viszonyok között a szén-dioxid redukciója a domináns:



A különböző baktériumok együttese, konzorciuma működésére jellemző, hogy a fermentációban részt vevő baktériumok a metánon kívül szén-dioxidot állítanak elő az (1) jelű folyamatban, amelyet a szén-dioxidot redukálók hasznosítanak a (2) jelű folyamatban. A szén-dioxid redukációjához szükséges hidrogén a víz hidrogénjéből származik (WHITICAR et al. 1986). A baktériumok a fotoszintézishez hasonlóan elbontják a vizet hidrogénre és oxigénre. A szén-dioxid több forrásból is rendelkezésre állhat. Az aerob oxidáció és a szulfátredukció folyamán szén-dioxid keletkezik, továbbá – a bakteriális folyamatoktól függetlenül – a szárazföldi eredetű, szerves anyagot tartalmazó, III. típusú kerogén alacsony hőmérsékletű bomlása során is képződik szén-dioxid.

A felfedezett hagyományos gázelőfordulások készleteinek legalább 20%-át bakteriális eredetű gázok alkotják

(RICE & CLAYPOOL 1981). A hagyományos gázelőfordulások oly módon képződnek, hogy a keletkezett gázok vízben oldott állapotban kiszorulnak pelites anyagközeteikből a primer migráció során az első, anyagközettel közvetlenül érintkező tárolótípusú kőzetbe, amelyen keresztül a szekunder migráció folyamán a szerkezeti csapdák irányában mozogva felhalmozódnak. A gázok csak vízben oldott állapotban képesek kiszorulni a pelitekből, mert a pelitekben csak egyfázisú fluidum tud mozogni. A bakteriális működés felső hőmérséklet határánál kisebb hőmérsékleteknek (<75–80 °C) viszonylag kis mélység, hazai viszonyok között 0,6–1,2 km felel meg. Ebben a mélységtartományban a pelitek átteresztőképessége még lehetővé teszi a tömörödést, amelynek következtében a pórusvíz ki tud szorulni. A bakteriális gázoknak nincs kitüntetett anyagközete, mert mind a pelitekben és lignitekben, mind a tárolótípusú kőzetekben, ahova a pelitek pórusvize kerül, egyaránt jelen vannak azok a vegyületek, az acetátok és a szén-dioxid, amelyek lehetővé teszik a mikrobák élettevékenységét. Ráadásul, a mikrobák térigényét a tárolótípusú kőzetek jobban kielégítik, mint a pelitek. Tehát a bakteriális gázok magában a tárolókőzetben is képződnek. Ezért képződési helyükről nem is kell elmigrálniuk. A képződött bakteriális eredetű metán akkor is megmarad, ha az üledékképződés során olyan hőmérséklet-tartományba kerül (>75–80 °C), ahol a mikrobák elhalnak.

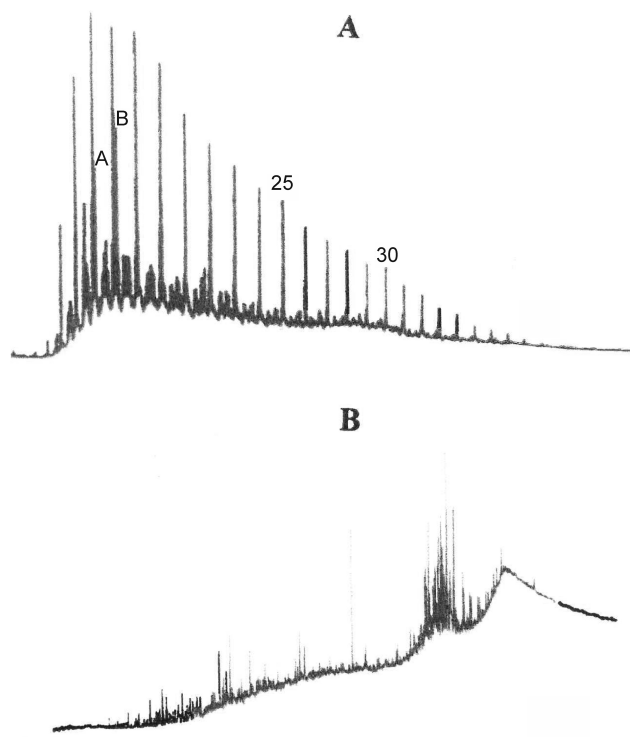
A bakteriális gázok csak abban az esetben hozhatnak létre gázfelhalmozódásokat, ha az adott nyomáson és hőmérsékleten a metán koncentrációja a vízben meghaladja a metán vízben való oldhatóságát. Előfordulhat, hogy a képződött metán mennyisége csak akkora, hogy a metán vízben oldva marad, nem tud gázfázist képezni. Ez esetben a szerző véleménye szerint három lehetőség van arra, hogy szabad gázfázis keletkezzen. Mivel a kis mélységben lévő pelitek átteresztőképessége még elegendően nagy, az egyfázisú rendszert, azaz a vizet és a benne oldott metánt a pelitek át tudják engedni a kisebb mélységek irányában. Amennyiben az így bekövetkező nyomáscsökkenés hatására a metán gáz formájában kiválik a vízből, a relatív átteresztőképességi viszonyok és a kapilláris nyomás miatt a gáz nem tud a pelitekben a kisebb mélységek irányában elmozdulni: a metán vertikális irányú migrációja megáll azokon a részeken ahol a gázfázis kialakult. A képződött gázfelhalmozódás peremi víztestjéből azonban a vízben oldott metán mint egyfázisú rendszer tovább tud migrálni a sekélyebb szintek felé. A másik lehetőség az, ha a terület kiemelkedik, és a fiatalabb üledékek erodálódnak, ami nyomáscsökkenést eredményez, amelynek hatására a vízben oldott metán, amennyiben koncentrációja a metán adott körülmények közötti vízben való oldhatóságát meghaladja, gáz alakban kiválik a vízből. A harmadik lehetőséget az rejti magában, hogy a vízben oldott állapotban lévő metán koncentrációját a termogén eredetű metán hozzááramlása oly mértékben megnöveli, hogy a bakteriális-termogén metán elegye nagyobb koncentrációt ér el, mint az adott körülmények között a metán vízben való oldhatósága.

Európa szárazföldi területein például a kárpáti elősülylyedék lengyelországi részén, valamint a Po-medencében,

Olaszországban, továbbá Ausztriában és Horvátországban ismeretesek bakteriális eredetű metánt tartalmazó gázelőfordulások (HERNITZ et al. 1995, KOTARBA 1992, MATTAVELLI et al. 1992, SCHULZ et al 2009).

Szekunder bakteriális folyamatok

Felfedeztek olyan földgáztelepeket, amelyekben a metán izotóposan könnyű volt, tehát bakteriális eredetű, és a telep nehézlaját is tartalmazott vékony olajszegély formájában. Ez a nehézlaj magán viselte a bakteriális tevékenység nyomait, ami abban nyilvánult meg, hogy gázkromatogramján az egyenes, nem elágazó szénláncú normál-alkánok hiányoztak. A 2. ábrán szereplő gázkromatogramok felszín alatti tárolókőzetből származó, 0,9 t/m³ feletti sűrűségű nehézlajhoz tartoznak. Az „A” jelű gázkromatogramon jól láthatók a normál-alkánoknak megfelelő csúcsok, amelyek között kisebb magasságúak mutatkoznak. Ez utóbbiak az elágazó szénláncú izo-alkánokhoz tartoznak. A „B” jelű gázkromatogramon normál-alkánok nem jelentkeznek, csak az alapvonalból „kilógó” izo-alkánok. Ez a gázkromatogram mutatja a bakteriális működés eredményét, a normál-alkánok hiányát. A „B” jelű gázkromatogram a biodegradált olajokat jellemzi. Az olajban lévő szénhidrogének eltérő ellenállóképességűek a bakteriális folyamatokkal szemben: a normál-alkánok már egészen enyhe biodegradáció esetén is „eltűnnek” az olajból (HEAD et al. 2003). Az olajok biodegradációjának az eredménye nehézlaj lesz, amelyben



2. ábra. Nehézlajok gázkromatogramjai (A - nem biodegradált, B - biodegradált)

Figure 2. Gas-chromatograms of heavy oils (A - non-biodegraded, B - biodegraded)

a még megmaradt szénhidrogénen kívül főleg oxigén-, kén- és nitrogéntartalmú, nagy molekulájú vegyületek (gyanták, aszfaltének) szerepelnek. Minden erősen biodegradált olaj nehézőlaj, de nem minden nehézőlaj biodegradált. A 2. ábrán szemléltetett, „A” jelű gázkromatogrammal jellemzett nehézőlaj nem biodegradált. (A primer bakteriális folyamatok kapcsán már volt szó a szulfátredukáló mikrobák által létrehozott kénhidrogénről, amely vashiányos, karbonátos közeg esetén a szerves anyagba épül be, és a későbbiekben nehézőlaj képződéséhez vezethet.)

Az olaj bakteriális átalakulása, a biodegradáció és az ennek következtében előálló metánképződés az anaerob körülmények között élő mikrobák együttesét igényli. Ezek egy része az olaj szénhidrogénjeiből a víz oxigénjének felhasználásával acetátokat és szén-dioxidot állít elő, amelyek a mikrobák másik része, a metanogén szervezetek számára jelennek tápanyagokat. A metanogén mikrobák metánt állítanak elő a primer bakteriális folyamatok taglalása során már ismert módon, az acetátok átalakításával szén-dioxiddá és metánná (1), valamint a szén-dioxid hidrogénnel történő redukciójával metánná és vízzé (2).

Ahhoz, hogy a felszín alatti üledékes kőzetek szerves anyagából olaj képződhessen, viszonylag magas, általában 80 °C feletti hőmérséklet szükséges, amely már túlhaladja a mikrobák hőmérséklet-tűrési határát, a kőzetek pórussterében lévő víz a mikrobákat illetően „sterilizálódik”. (HEAD et al. 2003). A mikrobák alapvetően két módon juthatnak a tárolókban felhalmozódott olajhoz. Az egyik lehetőség a tárolót tartalmazó medencerész kiemelkedése és a fiatal üledékek eróziója. Így a tároló egyrészt abba a hőmérsékletzónába kerül, amelyben a mikrobák már életképesek, másrészt a felszín közeli vizek révén az olajtárolóba mikrobák kerülhetnek. A másik lehetőséget az a folyamat jelenti, amelynek során a mélyebben fekvő anyakőzetekből vagy tárolókból törések, vetők révén az olaj sekélyebben elhelyezkedő tárolókba kerül a vertikális migráció eredményeként. Ha ennek a sekélyebben fekvő tárolónak a hőmérséklete a mikrobák számára elegendően alacsony, és magának a tárolónak a vize tartalmaz anaerob mikrobákat, az olajat átalakító bakteriális folyamatok végbe tudnak menni.

A szekunder bakteriális folyamatok révén alakult ki például az Északi-tenger norvégiai részén lévő, jelentős készletű Troll mező (LARTER & DI PRIMIO 2005) és a Ny-Szibéria északi részén elhelyezkedő, sekély, felső kréta korú tárolókőzetekben felhalmozódott gázok (MILKOV 2010).

A felszín alatti tárolókban felhalmozódott olaj természetes, bakteriális átalakulása metánná ötletet adott arra, hogy a bakteriális folyamatokat műviileg hasznosítani lehessen (GIEG et al. 2008). Az olajtelepek elsődleges leművelésének befejeztével a tárolókőzetek hézagterének általában 60%-a még mindig olajjal van kitöltve, de ez az olaj már nem képes mozogni, és így a kútba jutva felszínre kerülni. Ha a tároló hőmérséklete eléggé alacsony (<75 °C), akkor a bakteriális tevékenység végbemehet. A LEMUR néven szereplő eljárás szerint csak megfelelő tápanyagokat kell a tárolóba juttatni, ami lehetővé teszi, hogy a már előzőleg természetes módon zajló bakteriális folyamatok felerősödjének, amelynek ered-

ménye a maradék olaj metánná alakítása. A LUCA nevű eljárás esetén a tárolóba, ahol nem volt bakteriális aktivitás, a tápanyagokkal együtt olyan mikrobákat sajtolnak be, amelyek az olajból metánt képesek előállítani. Mindkét eljárás számára kedvező, ha előzőleg, vagy az eljárás alkalmazásával egyidejűleg szén-dioxidot, vagy szén-dioxiddal dúsított vizet sajtolnak be a tárolóba, mert a szén-dioxid a mikrobák táplálékként szerepel. Ekkor a szén-dioxid az elsődleges leművelést követően további olajtermelést eredményez azáltal, hogy a maradék olaj térfogatát megnövelve képes azt mozgásra bírni.

A Magyarországon felfedezett primer bakteriálisgáz-telepek

Az egész országra kiterjedően jelenleg 2030 gázminta metánjának szénizotóparánya ismert, amelyeket a rétegvizsgálatok során vettek. A szénizotóparány-méréseket kezdetben a Központi Bányászati Fejlesztési Intézetben (KBFI) végezték. Az 1990-es évektől kezdődően a méréseket a MOL Nyrt. nagykanizsai telephelyén működő laboratórium hajtotta végre. A MOL Nyrt. és jogelődje, az OKGT időszakában született publikációkban szerepelt az az utalás, hogy vannak bakteriális metánt tartalmazó földgáztelepeink (HOLCZHACKER et al. 1981, KONCZ 1983, KARÁCSONYI 1986, CLAYTON et al. 1990, VETŐ et al. 2004).

A rétegvízben oldott, bakteriális eredetű metán szénizotóparánya -85 és -62 ezrelék közötti 20–900 m mélységtartományban. A nagyobb mélységben lévő rétegvizek metánja már termogén eredetű.

Az I. táblázatban dőlt betűkkel feltüntetett 27 gázmező a metán szénizotóparánya alapján bizonyítottan bakteriális eredetű metánt tartalmazott az 1935–1985 közötti időszakban felfedezett és dokumentált telepek közül (VÖLGYI 1985). Ezeknek a földgáztelepeknek az összesített földtani vagyona egyenértéktonna egységekben kifejezve akkora, mint az egész nagylengyeli mező, amelyek az ország második legnagyobb földtani vagyonú olajelőfordulása. A tényleges földtani vagyon minden valószínűség szerint nagyobb, mert nem minden telepből volt szénizotóparány-mérés, továbbá 1985 után is fedeztek fel bakteriális eredetű metánt tartalmazó telepeket. A felfedezett gázalakú szénhidrogének 27%-át képezik a bakteriális metánt tartalmazó előfordulások. Az I. táblázatban szereplő telepek közül 7-ben van az összes bakteriális eredetű metánt tartalmazó előfordulás földtani készletének 94%-a. Ezeket a legalább 1 millió egyenértéktonna földtani vagyonú telepeket dőlt és vastag betűkkel jeleztem a táblázatban. Ezek a földtani vagyon növekedésének sorrendjében a következők: Battonya, Bajcsa, Pusztaföldvár, Pusztaszőlős, Endrőd, Tatárülés-Kunmadaras és Hajdúszoboszló. A bakteriális metánt tartalmazó telepek készletének 95%-a három területen, a Hajdúságban, a Nagykunságban és a Békési-medencében van. A jelzett 27 telep 443–2375 m mélységtartományban helyezkedik el. A mélység szerint eloszlásukra jellemző, a földtani vagyon 85%-a 500–1500 m mélységben halmozódott fel.

I. táblázat. Bakteriálisgáz-mezők

Table I. Bacterial gas fields

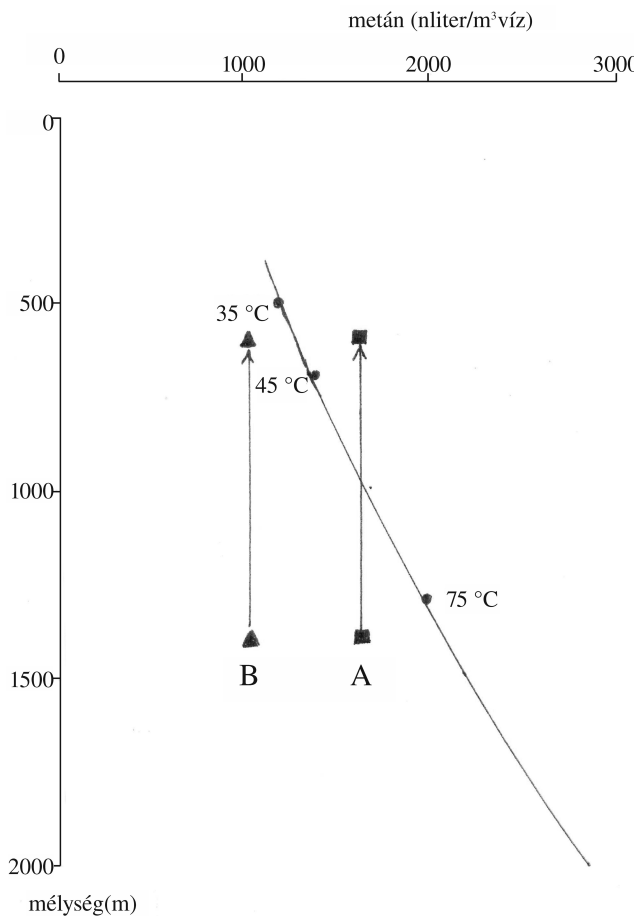
Terület	Előfordulás	Mélység (m)		Szénizotóparány (ppt)	
		min.	max.	min.	max.
Zala-Dél-Balaton	Csombárd	1872	1899	-58,52	-50,28
"	Kápolnásuzta	1807	1875	-53,34	-52,04
"	Koppányszántó		777	-58,00	-55,72
"	Mezőcsokonya	1629	2231	-57,76	-50,53
"	Sávoly	1158	1880	-55,63	-50,20
"	Törökkoppány		702	-56,01	-51,02
Dráva-medence	Bajcsa		2115	-56,81	-53,62
"	Berzence	2116	2158	-53,24	-52,68
Istvándi	Istvándi	1541	1863	-54,62	-51,67
Duna-Tisza köze	Bácsszentgyörgy		1084	-50,63	
"	Bócsa		1580	-54,99	
"	Borota	518	528	-57,56	-56,06
"	Jánoshalma	547	700	-61,10	-52,44
"	Kiskunhalas	896	1740	-61,16	-50,20
"	Soltvadkert	960	1350	-56,13	-52,12
"	Szank	1408	2005	-53,60	-50,95
"	Tázlár	1770	2175	-52,87	-50,00
Szegedi-medence	Algyó		2478	-50,50	-50,30
"	Ásotthalom	1058	2064	-55,71	-50,40
"	Forráskút	2604	3500	-60,54	-51,80
"	Öttömös		954	-50,10	
"	Ruzsa	2718	3015	-52,70	-50,80
"	Üllés	1859	2500	-58,29	-51,20
Nagykunság	Déaványa	2038	2356	-59,85	-54,46
"	Endrőd	1000	2365	-61,70	-50,95
"	Kengyel	1339	1342	-52,65	-51,99
"	Kisújszállás		1243	-50,50	
"	Kunmadaras-Tatárülés		1130	-56,40	
"	Szarvas	1981	2189	-59,67	-51,38
"	Túrkeve	910	2016	-64,30	-51,10
Békési-medence	Báttonya	502	752	-65,00	-52,20
"	Csanádapáca	1815	2216	-59,70	-50,50
"	Dombegyháza	690	940	-61,68	-59,50
"	Kunágota	989	1033	-60,93	-60,31
"	Kaszaper	775	1069	-64,00	-57,54
"	Magyarbánhegyes	1747	2200	-61,51	-50,44
"	Mezőhegyes-Végegyháza	673	1561	-61,46	-50,10
"	Nagybánhegyes		840	-59,50	
"	Pusztaföldvár	1505	2375	-57,90	-55,10
"	Pitvaros	1822	1999	-60,70	-54,50
"	Pusztaszőlős	1044	1573	-60,51	-50,21
"	Tótkomlós	963	1087	-57,70	-53,03
Hajdúság	Ebes	595	1330	-54,40	-50,30
"	Hajlúszoboszló	135	1050	-69,60	-50,50
"	Nádudvar	789	939	-56,20	-52,90
"	Penészlek	1068	1265	-57,89	-54,16
Bihar	Álmosd	1018	1249	-59,38	-52,03
"	Kismarja	894	1554	-57,33	-52,60
Paleogén-medence	Gomba		2449	-52,84	-52,22
"	Mogyoród	610	833	-63,79	-60,68
"	Ócsa	1703	1722	-52,42	-50,73
"	Sülysáp		1142	-54,77	-52,01
"	Tóalmás	2293	2352	-50,27	-50,03

Nyilvánvaló, hogy a gáztelep képződésének esélye annál nagyobb, minél nagyobb a kőzetek porusaiban a gáztelítettség: azaz megfelelő mértékben nagy mennyiségű bakteriális metánnak kell képződnie. A bakteriálismetán-képző-

dés mértékének megítélésére rétegvizeink metángáz tartalma lehet alkalmas. A 10–2220 m mélységintervallumból összegyűjtött 1380 adatból a legnagyobb, 100–1000 normál liter/m³ víz metántartalommal rendelkezők mindössze csak 7%-ot képviselnek, de a nekik megfelelő nyomás-hőmérséklet viszonyok között alatta maradnak a metán vízben való oldhatóságának. Ez arra utal, hogy a bakteriális eredetű metán rétegvizeinkben viszonylag alacsony koncentrációban van jelen. Akkor mégis minek tulajdonítható a jelentős földtani vagyon, amely bakteriális eredetű metánt tartalmaz?

A telepkepződéshez szükséges, hogy a tárolókőzetek porusterében jelentős gáztelítettség alakuljon ki, ami lehetővé teszi a gáz áramlását, így kitermelését. Rétegvizeink említett alacsony bakteriális metángáz tartalma az adott nyomás és hőmérséklet viszonyok között azt jelenti, hogy a metán vízben oldott állapotban van. A gázállapotú metán létrejöttében két tényező lehetett domináns szerepű: a medencerész kiemelkedése, inverziója és a termogén eredetű metán által a rétegvizekben megnövekedett gáztartalom.

A medencerész kiemelkedése és a fiatalabb üledékek eróziója következtében előálló nyomáscsökkenés miatt a metán vízben való oldhatósága is csökken, ami azzal járhat, hogy metán gázállapotba juthat, mivel a metán gázfázisban történő megjelenését a metán vízben való oldhatósága szabja meg. A metán vízben való oldhatóságát a mélység növekedésével a 3. ábra szemlélteti. Az oldhatósági görbe elkészítésénél Duan adatait alkalmaztam, valamint hidrosztatikus viszonyokat (10 m/bar) feltételeztem 10 °C felszín közeli éves átlaghőmérséklet mellett a hazánkban általánosnak tekinthető 50 °C/km geotermikus gradiensenél (DUAN 1992). Az üledékképződés során egyre mélyebbre kerülő képződésben 500 m (35 °C) és 700 m (45 °C) között jön létre a legtöbb bakteriális eredetű metán. Az üledékképződés folyamán a kőzetekből jelentős mennyiségű víz szorul ki a tömörödés (kompakció) miatt. Ez a kompakciós víz a vízben oldott állapotú bakteriális metán szállítóközege, amelynek áramlási iránya a finomszemű üledékekből (pelitekből) indulóan a velük közvetlenül érintkező durvaszemű, tárolótípusú homokkővekbe vezet. Ennek oka a pelitek és a homokkővek eltérő ütemű tömörödéséből, a differenciális kompakcióból adódó nyomáskülönbség: ugyanazon feltételek mellett a pelitekben nagyobb a nyomás, mint a homokkővekben (SZALAY & KONCZ 1980). Mind a pelitek, mind a homokkővek hézagterének vízében az említett hőmérséklet-határig (75–80 °C) a mikrobák metánt termelnek, ha tápanyagokkal (acetátokkal, szén-dioxiddal) el vannak látva. Kétségtelen, hogy a tápanyagok nagy része a nagyobb szerves anyag tartalmú pelitekben képződik szintén bakteriális folyamatok révén, de ezek a kompakciós vízmozgás következtében a nagyobb porusterű homokkővekbe jutnak, ahol a rendelkezésre álló nagyobb tér miatt a mikrobák jobban szaporodnak, növekedésük kevésbé gátolt, mint a kompaktabb, kisebb hézagterű pelitekben. Tételezzünk fel egy 1400 m mélységben lévő homokkőztárolót, amely a neotektonika miatt 800 métert emelkedik, és ugyanilyen vastag üledék erodálódik a felszínről. Ha a rétegvíz köbméterenként 1600 normál liter metánt tartalmazott (3. ábra „A” eset), akkor a



3. ábra. Az inverzió hatása

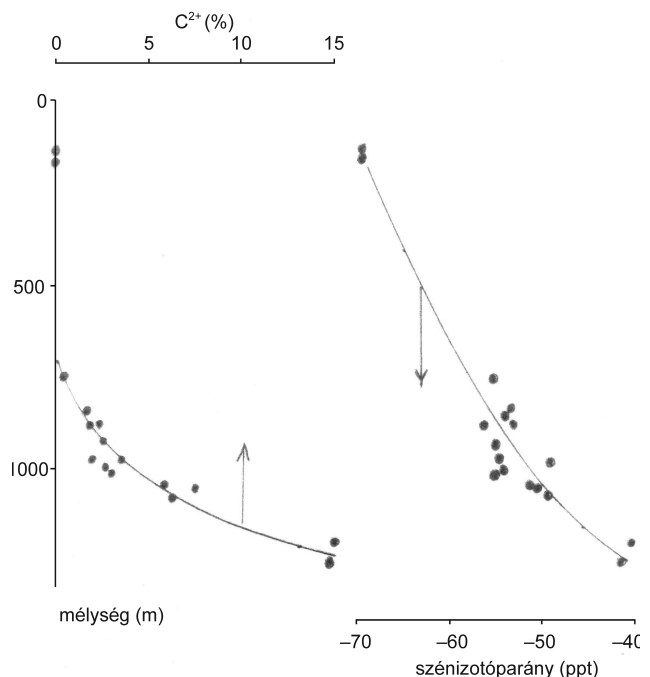
Figure 3. The effect of the inversion

kiemelkedés és az erózió azzal jár, hogy több metán lesz jelen, mint amennyit a rétegvíz oldani képes: gázfázisú metán jelenik meg. Ha a rétegvíz az előzőnél kisebb mennyiségű metánt, köbméterenként 1000 normál litert tartalmazott (3. ábra „B” eset), akkor az ugyanazon mértékű kiemelkedés és erózió nem jár gázfázisú metán megjelenésével: gáztelep-képződés nem lehetséges.

A Battonya–Pusztaföldvári-gerincen bakteriális eredetű metánt tartalmazó földgáztelepeket fedeztek fel. A szerkezet Battonyán lévő tetőrészén 1400 m nagyságú inverzióra utal, hogy a Tótkomlói mészmárga formáció szerves anyagának vitrinitreflexió-mérésekkel meghatározott érettsége 1000–2400 m mélységintervallumban az eléggé nagy mélységkülönbség (1400 m) ellenére alig változik (0,55–0,69%), közel azonos (KONCZ 2019). A szerkezet tetőrészén 1100 m nagyságú kiemelkedést és eróziót jeleztek a Békési-medence felé eső szárnyon a szeizmikus szelvények (HORVÁTH & GYÖRFI 1995). Feltételezhető továbbá, hogy a viszonylag nagy (60–70 °C/km) geotermikus gradiensből adódó magas hőmérséklet szintén a kiemelkedés és erózió következménye: a tranziens hatás miatt nem kerültek még egyensúlyi állapotba, azaz a kőzetek a kiemelkedést követően még nem tudtak eléggé „lehűlni”. A Battonya–Pusztaföldvári-gerincen 1000 m mélységben a réteghőmérséklet 70–80 °C, a szintén nagy hővezető-képességű neogén aljzattal rendel-

kező Algyő területén ugyanazon mélységben csak 52–58 °C (VÖLGYI 1977).

A Hajdúszoboszlón felfedezett, többtelepes gázelőfordulás a termogén eredetű metán hatását példázza (4. ábra) (KONCZ 2019). Az etán és a nála nagyobb szénatomszámú szénhidrogén-komponensek aránya a szénhidrogénekben belül (C^{2+} %) a zérus értéktől kezdődően 15%-ig növekszik a telepek mélységnek növekedésével. A nagyobb mélységekből, alulról feláramló termogén gázban lévő C^{2+} azért csökken a kisebb mélységek felé, mert a termogén gáz mennyisége, így hatása is csökken. A termogén gáz megnöveli a bakteriális folyamatok által előzőleg létrehozott gáztelítettséget a rétegvízben, és ezáltal olyan metántartalom alakul ki a rétegvízben, ami meghaladja az adott hőmérséklet és nyomás viszonyok között a metán vízben való oldhatóságát. Az a tény, hogy a kis mélységtartományban, ahol csak bakteriális eredetű metán van jelen, kialakult a szabad gázfázis, a szeizmikus szelvényekből meghatározott, 250 m nagyságúnak becsült inverzió következményének tulajdonítható (HORVÁTH & GYÖRFI 1995).



4. ábra. A termogén eredetű metán hatása

Figure 4. The effect of the thermogenic methane

Hajdúszoboszlón a metán szénizotóparánya a felszín közeli (150 m) -70 ezrelék értéktől az 1236 m mélységben mért -40 ezrelék értékig növekszik a termogén metán egyre nagyobb hányada miatt. A termogén részt alkotó etán és propán szénizotóparány-különbségből JAMES módszerrel megállapítható volt, hogy a termogén rész termikus érettségének 1,1–1,2% vitrinitreflexió felel meg (JAMES 1983). Mivel a 2000 m vastagságot meg nem haladó neogén képződmények szerves anyagának érettsége nem érte el még a termogén szénhidrogén-képződés kezdetének megfelelő 0,6% vitrinitreflexió értéket sem, indokoltan feltételezhető, hogy a Hajdúszoboszlón felfedezett telepek gázainak termogén része az aljzatot képviselő flisből származik.

A gáztelepek képződése és megőrződése szempontjából fontos, hogy a telepet fedő képződmény záróréteg legyen, ami meggátolja a gáz „elszökését” a felszín irányában. A pannóniai időszaki üledékképződésre jellemző tavi (nem tengeri) környezetben a mikrobák szulfátredukciós zónája kimarad, és közvetlenül a bakteriális metántermelés indul meg. Ez azt a veszélyt rejti magában, hogy a még „laza” üledékekben létrejött metán a felszín irányában el tud migrálni és az atmoszférába jut. Nagyobb sebességű üledékképződés esetén, ami a pannóniai időszakra jellemző, ez a veszély csökken. A záróréteggént számításba jövő pelitek záróképesége a gázfázis megjelenésével nagymértékben megnövekszik, ami a telepek megőrződését a gázzal érintkező részeken lehetővé teszi. Az igen alacsony áteresztőképességű pelitekben csak egy fázis, esetünkben a víz képes áramolni. Ha már gáz- és vízfázis van jelen, az áramlás blokkolódik (SHANLEY et al. 2004). A gáztelep peremi víztestjéből azonban még a peliteken képes átszivárogni a felszín irányába a vízben oldott gáz. Ígéretes felvetés a metán-hidrátok szerepe a felszín felé irányuló migráció meggátolásában (BARTHA et al. 2019). A metán-hidrát képződéséhez 15 °C alatti hőmérsékleteken 500 m vízmélység már elegendő. A képződő metán-hidrát a hézagtereket eltömve megakadályozhatja, illetve mérsékelheti a felszín felé történő migrációt.

A szekunder bakteriális folyamatok jelei Magyarországon

A szekunder bakteriális folyamatok során kialakult, biodegradált olajokra jellemző, hogy legalább 0,9 t/m³ sűrűségűek, azaz nehézolajok. A II. táblázat tartalmazza a lega-

II. táblázat. Nagy sűrűségű (≥ 0,9 t/m³) olaj előfordulásai

Table II. Oil occurrences having density of greater than 0,9 t/m³

Terület	Előfordulás	Mélység (m)	Maradék (%)	Jelleg	Megjegyzés
Zala-Dél-Balaton	Barabásszeg	2225	80	p	
Zala-Dél-Balaton	Buzsák	690	85	n	biodegradált
Zala-Dél-Balaton	Nagylengyel	2203-2420	85-92	p	
Zala-Dél-Balaton	Pusztapáti	2696	87	p	
Zala-Dél-Balaton	Szilvagy	2622	75	p	
Zala-Dél-Balaton	Sávoly	1582	90	i	
Zala-Dél-Balaton	Zalakaros	1813	89	i	
Duna-Tisza köze	Bácsszentgyörgy	1040	88-90	i	biodegradált
Duna-Tisza köze	Cegléd	1470	97	p	
Duna-Tisza köze	Jánoshalma	605	87	n	biodegradált
Duna-Tisza köze	Öttömös	950	82	n	biodegradált
Duna-Tisza köze	Tázlár	1966	82-92	ip	
Duna-Tisza köze	Tompa	665-686	87-92	n	biodegradált
Duna-Tisza köze	Törtel	994-1275	62	n	biodegradált
Szegedi-medence	Kelebia	904	88	n	biodegradált
Hajdúság	Nádudvar	1625	69	p	
Bihar	Kismarja	805-906	77-79	ip	
Paleogén-medence	Mezőkeresztes	1470	76		
Paleogén-medence	Tura	765-885	83-87	i	biodegradált

p - parafin, i - intermedier, n - naftén

p - paraffinic, i - intermediate, n - naphthenic

lább 0,9 t/m³ sűrűségű, Magyarországon felfedezett nehézolajokat, amelyek között nem csak biodegradált olajok vannak. A táblázatban vastag betűkkel szerepelnek azok a nehézolajok, amelyeknek gázkromatogramjából hiányoznak a normál-alkánok, így biodegradáltaknak minősíthetők (lásd a 2. ábra „B” gázkromatogramját). A többi, érintetlen normál-alkán sorozattal rendelkező nehézolaj is szerepel a táblázatban nem vastagított betűkkel, amelyeknek jellemző gázkromatogramja a 2. ábra „A” részének megfelelő. Ezek a nehézolajok az alacsony, 0,3–0,4% vitrinitreflexióval jellemezhető, termikus érettséget elért anyagokzetekben képződött olaj miatt nagy sűrűségűek. Ilyen a Nagylengyelben felfedezett nehézolaj, amely a magas kéntartalmú, és az úgynevezett IIS típusú kerogénnel rendelkező Kösseni Formációban képződött (KONCZ 2021, VETŐ et al. 2000) Az alacsony termikus érettségen bekövetkezett olajképződés ugyanis együtt jár azzal, hogy az olaj jelentős része nagy sűrűségű aszfalténekből és gyantákból áll. Az aszfaltének és gyanták csak a magasabb termikus érettségnek megfelelő magasabb hőmérsékleten alakulnak át szénhidrogénekké. A Sávoly mező olaja a kitűnő mennyiségi és minőségi jellemzőkkel rendelkező badeni anyagokzetekből származik, amelyek alacsony termikus érettség esetén is tartalmaztak annyi olaj-szénhidrogént, hogy el tudott migrálni belőlük. A Nagylengyel olajmező szénhidrogénjei pedig a magas kéntartamú, IIS típusú kerogénnel rendelkező Kösseni Formációból származnak, amelyben az olaj-szénhidrogének szintén alacsony termikus érettség mellett képződtek, mert a IIS típusú kerogén termikus értelemben kevésbé stabil, könnyebben szenved hőbomlást. Nyolc nehézolaj-előfordulás tekinthető biodegradáltnak. Ezekre jellemző, hogy viszonylag kis mélységben, 605–1275 m mélység-intervallumban jelentkeztek. Tehát olyan mélységben, ahol a hőmérséklet nem haladja meg a 75–80 °C-ot, így a mikrobák működése lehetséges. A legtöbb biodegradált olaj a Duna-Tisza köze területén vált ismertté, ennek oka az, hogy a terület az eróziót követően kiemelt állapotban van. Ezen a területen fedezték fel a Jánoshalma előfordulást, amelyre az jellemző, hogy vékony olajtesttel rendelkezik, és a földtani vagyion jelentősebb része gáz. A biodegradált olajok többségének atmoszférikus desztillációs maradéka 80% feletti, és az olajok jellege a nyolc előfordulás közül hat esetben naftén, mindössze két esetben intermedier. Ez összefügghet azzal, hogy a biodegradált olajok a kisebb sűrűségű normál-alkánok hiányában dúsak a nagyobb sűrűségű gyűrűs, cikloalkán és aromás szénhidrogénekben. (Az olajok jellegét az atmoszférikus desztilláció 250–275 °C forráspont-határú frakciójának sűrűsége alapján határozzák meg. Ennek az ún. I kulcsfrakciónak a sűrűsége a parafin, intermedier és naftén sorrendben növekszik.)

A földtani vagyion nyilvántartásában a bio-

degradált olajok közül a Buzsák, Jánoshalma, Törtel és Kelebia elnevezésűek szerepelnek, többségük földtani készlete nem éri el az 1 millió egyenérték tonnát (VÖLGYI 1985). A telepként nyilvántartott, bakteriális eredetű metánt tartalmazó gáztelepek közül egyedül a Jánoshalma előfordulás nehézőlaja biodegradált. A többi biodegradált olaj mellett vagy még nem létezik gázfázis, a gáz az olajban oldott állapotban van, vagy létezik, de nem készült a gázból szénizotóparány-mérés.

Következtetések

A Magyarországon felfedezett bakteriálisgáz-telepek többsége a primer bakteriális folyamatokkal függ össze. A legtöbb ilyen gáztelep 500–1500 m mélységintervallumban és három területen, a Hajdúság, a Nagykunság és a Békéscsaba-medence kiemelkedett részein helyezkedik el. A gáztelepek létrejöttét a medencerészek kiemelkedése, továbbá egyes területeken a termogén metán hatása tette lehetővé.

Irodalom – References

- BARTHA, A., BALÁZS, A. & SZALAY, Á. 2019: On the tectono-stratigraphic evolution and hydrocarbon systems of extensional back-arc basins: inferences from 2D modelling from the Pannonian basin. – *Acta Geodetica et Geophysica* **53/3**, 369–394.
- CLAYPOOL, G. E. & KAPLAN, I. R. 1974: The origin and distribution of methane in marine sediments. – In: *Natural Gases in Marine Sediments*, KAPLAN, I. R. (ed.), New York, Plenum, 99–139.
- CLAYTON, J. L., SPENCER, C. W., KONCZ, I. & SZALAY, Á. 1990: Origin and migration of hydrocarbon gases and carbon dioxide, Békés Basin, southeastern Hungary. – *Organic Geochemistry* **15/3**, 233–247.
- DUAN, Z. 1992: The prediction of methane solubility in natural waters to high ionic strength from 0 to 250 °C and from 0 to 1600 bar. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 1451–1460.
- GAMES, L. M., HOYES, M. & GUNSALUS, R. P. 1978: Methane-producing bacteria: natural fractionation of the stable isotopes. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **42**, 1295–1297.
- GIEG, L. M., DUNCAN, K. E. & SUFLITA, J. M. 2008: Bioenergy Production via Microbial Conversion of Residual Oil to Natural Gas. – *Applied and Environmental Microbiology* **74**, 3022–3029.
- HEAD, I. M., JONES, D. M. & LARTER, S. R. 2003: Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil. – *Nature* **426**, 344–352.
- HERNITZ, Z., VELIC, J. & BARIC, G. 1995: Origin of hydrocarbons in the eastern part of the Drava Depression (Eastern Croatia). – *Geologica Croatia* **48**, 87–95.
- HOLCHACKER K., KONCZ I. & FISCH I. 1981: A stabszénizotóparány-adatok felhasználási lehetőségei. – *Kőolaj és Földgáz* **114/6**, 178–187.
- HORVÁTH F. & GYÖRFI I. 1995: *A recens kiemelkedés meghatározása*. – A MOL Nyrt. számára készült tanulmány.
- JAMES, A. T. 1983: Correlation of Natural Gas by Use of Carbon Isotope Distribution between Hydrocarbon Components. – *AAPG Bulletin* **65**, 1543–1550.
- KARÁCSONYI S. 1986: Újabb adatok a vízben oldott metán származására. – *Hidrológiai Közlöny* **66**, 338–342.
- KATZ, B. J. 2011: Microbial Processes and Natural Gas Accumulations. – *The Open Geology Journal* **5**, 75–85.
- KONCZ, I. 1983: The stable carbon isotope composition of the hydrocarbon and carbon dioxide components of Hungarian natural gases. – *Acta Mineralogica-Petrographica Szeged* **26/1**, 33–49.
- KONCZ I. 2019: A Battonya-Pusztaföldvár gerinc szénhidrogén-rendszerei. – *Bányászati és Kohászati Lapok, Bányászat, Kőolaj és Földgáz* **152/2–3**, 33–38.
- KONCZ I. 2021: Anyakőzet-tulajdonságok és termikus átalakulások a Kösseni Formációban. – *Földtani Közlöny* **151/2**, 201–211.
- KOTARBA, M. 1992: Bacterial gases in the Polish part of the carpathian foredeep and the Flysch Carpathians: isotopic and geologic approach. – In: VIALLY, R. (ed.): *Bacterial Gas*. Technip, Paris, 133–146.
- LARTER, S. & DI PRIMIO, R. 2005: Effects of biodegradation on oil and gas fields and the origin of oil rimmed gas accumulations. – *Organic Geochemistry* **36**, 299–310.
- MATTAPELLI, L., RICCHUTO, T. & MARTINENGI, C. 1992: Deep isotopic light methane in Northern Italy. – In: VIALLY, R. (ed.): *Bacterial Gas*. Technip, Paris, 121–132.
- MILKOV, A. V. 2010: Methanogenic biodegradation of petroleum in the West Siberian Basin (Russian): Significance for formation of giant Cenomanian gas pools. – *AAPG Bulletin* **94**, 1485–1541.
- RICE, D. D. & CLAYPOOL, G. E. 1981: Generation, Accumulation, and Resource Potential of Biogenic Gas. – *AAPG Bulletin* **65**, 5–25.
- SCHULZ, H. M., VAN BERK, W., BECHTEL, A., STRUCK & FABER, E. 2009: Bacterial methane in the Atzbach-Schwanenstadt gas-field (Upper Austrian Molasse Basin). Part I: *Geology Marine and Petroleum Geology*, 1–17.
- SHANLEY, K. W., CLUFF, R. M. & ROBINSON, J. W. 2004: Factors controlling prolific gas production from low-permeability sandstone reservoirs: Implication for resource assessment, prospect development, and risk analysis. – *AAPG Bulletin* **88/8**, 1083–1121.
- SZALAY Á. & KONCZ I. 1980: Szénhidrogén-képződési és migrációs folyamatok a délkelet-alföldi és a Dráva süllyedékekben. – *Kőolaj és Földgáz* **113/6**, 177–186.
- VETŐ, I., HETÉNYI, M., HÁMOR-VIDÓ, M., HUFNAGEL, H. & HAAS, J. 2000: Anaerobic degradation of organic matter controlled by productivity variation in a restricted Late Triassic Basin. – *Organic Geochemistry* **32**, 439–452.
- VETŐ, I., FUTÓ, I., HORVÁTH, I. & SZÁNTÓ, ZS. 2004: Late and deep fermentative methanogenesis as reflected in the H-C-O-S isotopy of methane-water system in deep aquifers of the Pannonian Basin (SE Hungary). – *Organic Geochemistry* **35**, 713–723.
- VÖLGYI, L. 1977: The role of geothermal conditions and hydrocarbon prognostics in Hungary. – *Acta Geologica Academiae Scientiarum Hungaricae* **21/1–3**, 1543–1550.
- VÖLGYI L. 1985: *Magyarország kőolaj- és földgáz-előfordulásai, I–IV*. – „GEOSZ” Gazdasági Munkaközösség.
- WHITCAR, M.-J., FABER, E. & SCHOELL, M. 1986: Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation – isotope evidence. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, 693–709.